

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-164709

(43)Date of publication of application : 25.06.1990

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

C08G 8/10

C08G 8/20

C08G 12/04

(21)Application number : 01-274781

(71)Applicant : UNILEVER NV

(22)Date of filing : 20.10.1989

(72)Inventor : HITCHEN DAVID ANDREW

(30)Priority

Priority number : 88 8824780 Priority date : 21.10.1988 Priority country : GB

(54) PRODUCTION OF POROUS CARBON MATERIAL AND MATERIAL PRODUCED BY THIS PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbonization product having a high void volume by subjecting the porous carbonizable polymer structure formed in the continuous phase of an oil-in-water emulsion to heating and carbonizing under specific conditions in the process for production by subjecting the continuous phase of the dense dispersion phase emulsion to condensation polymn.

CONSTITUTION: The carbonizable polymer structure of the porous structure consisting of cells and the pores of optional components innerconnecting the cells is formed by the condensation polymn. in which polymn. precursors are present in the continuous phase of the oil-in-water emulsion of the dense dispersion phase. Next, this structure is carbonized by heating to $\geq 500^{\circ}\text{C}$ in an inert atmosphere. The carbonization product having the high void volume of 90 to 96% is obtd. by this process. The crosslinked polymer is preferably used for the purpose of the carbonization. The generally preferable polymer is a condensation polymn. based on phenols and aldehydes. The dispersion phase in the emulsion is preferably a material which is nonpolar and evaporates at the time of heating but does not produce residues by decomposition. As a result, the need for washing of the polymn. product before the carbonization thereof is eliminated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-164709

⑬ Int. Cl.⁵

C 01 B 31/02
C 08 G 8/10
8/20
12/04

識別記号

1 0 1 Z
NB J
NB V
NCL

庁内整理番号

8821-4G
8215-4J
8215-4J
8215-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全9頁)

⑮ 発明の名称 多孔性炭素材料の製造方法及びその方法により製造される材料

⑯ 特 願 平1-274781

⑰ 出 願 平1(1989)10月20日

優先権主張 ⑱1988年10月21日 ⑲イギリス(GB) ⑳8824780.4

⑳ 発 明 者 デイビッド・アンドリ イギリス国、チエシヤー、サウス・ウィラル、リトル・サ
ユー・ヒツチエン ヴトン、ヒルフィールド・ロード・54

㉑ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム オランダ国、ロッテルダム、バージミースターズ・ヤコブ
ローゼ・ベンノートシ プレーン・1
ヤーブ

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性炭素材料の製造方法及びその方法により
製造される材料

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 濃密分散相の水中油型乳濁液の連続相の中に重合先駆物質が存在する縮合重合によって、気泡及び気泡を相互に連結する任意的成分の細孔より成る多孔性構造を有する、炭化性ポリマー構造体を形成し

(b) 該炭化性ポリマー構造体を不活性雰囲気中で少なくとも500℃に加熱して炭化することにより成る、多孔性炭素材料の製造方法。

(2) 乳濁液の分散(油)相が少なくとも74容積%である、請求項1に記載の方法。

(3) 製造される多孔性炭素材料の平均の気泡サイズが1~100 μmの範囲にある請求項1又は2に記載

載の方法。

(4) 該方法において製造される多孔性炭素材料の有する、前記気泡を相互に連結する細孔の平均サイズが平均の気泡サイズより小さく0.1~50 μmの範囲にある、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

(5) (b) 段階において、毎分2℃を越えない昇温速度で300~500℃の温度に炭化性ポリマーを加熱する、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

(6) (b) 段階の加熱が少なくとも700℃で実施され、200~700℃の間の昇温速度が毎分2℃を越えない、請求項5に記載の方法。

(7) 重合先駆物質が

フェノール-アルデヒド系、

尿系-ホルムアルデヒド系、

メラミン-ホルムアルデヒド系、及び

特開平2-164709(2)

有機アミノ基及び有機酸基の縮合に基づく系を包含するグループから選ばれた縮合重合系である、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

④ 乳濁液中の分散相が加熱の際残渣の生成を伴うことなく蒸発する材料である前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

⑤ 乳濁液中の分散相がアルカン又はアルカン類の混合物である、請求項8に記載の方法。

⑥ 前記請求項のいずれか1項の方法により製造される多孔性炭素材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多孔性炭素材料の製造方法及びその方法により製造される材料に係る。該材料はその形態がたとえば塊状又はシート状の一体成形体(monolithic body)でも、又は粒状でもよい。

多孔性炭素材料を発泡有機組成物の炭化により形成することは公知である。開示の多くがボ

物であって、少なくとも80%の空隙率を有し相互連結の細孔により連絡する空洞を含み、密度が0.5 g/cm³より低いものを記載している。この構造物はある種の多孔性のビニル型ポリマー材料を、加熱速度を慎重に調節しながらたとえば1000℃まで熱することによって炭化を達成することにより作られる。これらの材料は非水性連続相としてモノマー及び架橋剤を、そして不連続相又は分散相(internal phase)として水又は水溶液を含む濃密分散相乳濁液の重合により作られるものである。

EP-A-223574号の材料と類似するが若干の点で改善された多孔性炭素材料を、別途方法により、特に濃密分散相乳濁液の連続相を縮合重合することにより生成する多孔性ポリマー構造の炭化によって作ることが出来ることをここに見出した。連続相は水性であり分散相は非水性である。従って改善された多孔性炭素材料とそれを製造する改良

リウレタンに関するものである(たとえばUS-A-4 124 691号)。US-A-3 859 421号は細孔を生成する連続液相中での炭素を生ずる分散有機結合剤の炭化について記載している。フェノール/ホルムアルデヒドレジン炭化することは公知である。US-A-3 342 555号及びCA-A-733 558号はフェノール/ホルムアルデヒド発泡レジン炭化が比較的大きなサイズの細孔(0.1~0.4 mm)を持つ製品を生ずることを開示している。GB-A-2 035 282号は鋳型の役割をなすシリカ粒子の細孔に吸収されたフェノール/ホルムアルデヒドレジン炭化について記載しており、炭化後そのシリカを酸で除くと多孔性粒状製品が生ずる。EP-A-196 055号ではフェノール/ホルムアルデヒド硬化レジンから無機塩を除去することによる細孔の形成を記載している。次いで得られた多孔性構造を炭化する。

EP-A-223574号は凹面よりなる多孔性炭素構造

方法とを提供するのが本発明の目的である。

本発明により多孔性炭素材料を製造する方法を提供するが、この方法は(a)濃密分散相(high internal phase)の水中油型乳濁液の連続相の中に重合先駆物質が存在する縮合重合によって、気泡(cells)及び気泡を相互に連結する任意的成分の細孔(pores)より成る多孔性構造を有する炭化性(carbonizable)ポリマー構造体を形成し、(b)この炭化性ポリマー構造体を不活性雰囲気中で少なくとも500℃に加熱して炭化することより成る。乳濁液の分散(油)相は好ましくは少なくとも74容積%である。炭化生成物は90~96%の高い空隙率を有し得る。

本発明の多孔性炭素材料は、EP-A-223574号のそれと同様に、一般に凹面を有し、ほぼ球状の気泡をもつ。気泡サイズは好ましくは1~100 μmの範囲にある。細孔即ち気泡を相互に連結する穴は

特開平2-164709(3)

平均サイズが $0\mu\text{m}$ (独立気泡を意味する) $\sim 80\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ である。独立気泡を持つ炭化性ポリマー構造体は炭化の前に分散相を除くためゆっくり乾燥することを要する。

本発明によると、炭化した物体中に狭い範囲のサイズの連結細孔を得ることが可能である。好ましくはこのサイズの範囲は実質的に平均の細孔サイズの $40\sim 250\%$ で、更に好ましくは $50\sim 200\%$ である。

一般に、炭化のための加熱段階は EP-A-223574 号の記載と同様にしてできる。本発明では、昇温速度は $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ の間では好ましくは毎分 2°C を越えず、 $200^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ でこれが更に好ましい。ポリマー構造体の嵩高収縮 (bulk volume shrinkage) が $40\sim 60\%$ の範囲になるように炭化を実施することが好ましく、又空隙率 (即ち嵩高容

ル/ホルムアルデヒド及びオルシノール/ホルムアルデヒドを基本とする縮合重合系である。ポリビニルアルコールをフェノール-ホルムアルデヒド系に含ませてもよい。別の有用な系は尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド及びアミノ基と酸基との縮合を基本とする系である。初期重合 (pre-polymerization) が乳濁液の生成前に必要なこともある。

乳濁液中の分散相 (internal phase) は非極性であって、加熱の際蒸発するが、分解して残渣を生ずることのない材料が望ましい。アルカン、たとえば特にシクロヘキサン、ヘプタン、パラフィン類が好ましく、それらは重合生成物を完全乾燥する必要がなく、炭化のため加熱の際蒸発するからである。このことはビニル型の多孔性ポリマーを使用し、それを炭化前洗浄せねばならない EP-A-223574 号の方法にまさる利点である。

積 (bulk volume) の百分率で表わした空隙容積) が実質的に不変に保たれることが好ましい。多孔性炭素構造体は実質的に微小亀裂なく製造することができる。

本発明の多孔性炭素構造体はブロック又はシートのような一体物として、ブロック又はシートの形の炭化性ポリマー構造体から作ることができる。別方法として、重合段階の炭化性製品は炭化前に粗碎して粒状の多孔性炭素材料を製造することもできる。

縮合重合により多孔性炭化性ポリマー構造体を作る方法は EP-A-289238 号に詳しく記載があり、その内容は援用により本明細書に含まれるものとする。本発明では、炭化のため架橋したポリマーを使用することが好ましい。本発明で一般的に好ましいのはフェノール類とアルデヒド類、たとえばフェノール/ホルムアルデヒド、レゾルシノー

EP-A-223574 号の方法と比較して、本発明の方法により得られる一つの利点は炭化中に炭化性ポリマー構造体の形状をよりよく保留できることである。収縮が炭化中一様に生じて構造体の変形を避けることができる。もう一つの有利な点は歩留りが高いことである。三番目の利点は同じ空隙率で炭化製品の圧縮強さがより高いことで、これは恐らく微小亀裂がないか又は少ししかないことによる。

本発明において製造される多孔性炭素材料の構造と外見とは EP-A-223574 号の材料のそれらと同様である。参考のためにその明細図を参照されたい。

本発明によって製造される多孔性炭素材料は多数の用途があり、たとえば吸着剤として、並びに触媒、尹過及びクロマトグラフィーに使われる。

本発明を実施例と一つの比較例により次に説明

する。

以下の標準的手順を用いた。

濃密分散相乳濁液を次のように調製した。縮合ポリマー-先駆物質の水溶液を界面活性剤と混合した。混合物に対し攪拌しながら、不混和性油の分散相を相が適当な体積になるまで徐々に加えた。使用した攪拌機は垂直軸の廻りに回転しその中点で直径6 cm高さ約1 cmのテフロン羽根を備えていた。生ずる乳濁液は所望のサイズ分布の分散相液滴を生ずるのに必要だけ攪拌した。それから酸性重合触媒を加えてから完全に攪拌混合した。得られた注型適性流体を適当な温度で硬化して多孔性一体成形体にして乾燥した。

次いで縮合ポリマー-乾燥体は、Eurotherm 820 のプログラマー-コントローラと連結した T105/6 炉 (Severn Scientific Ltd. 製) および 1000 mm × 80 径のムライト加工管を使用し、無酸素窒素で

160℃ ~ 600℃	毎分 1℃
600℃ ~ 1100℃	毎分 2℃
1100℃	120 分間保持
1100℃ ~ 25℃	毎分 2℃

本発明の多孔性炭化性ポリマー-構造体はすべて重合時サーモンピンク色で、数日を経て錆の褐色に変色した。

実施例 1

連 続 相

フェノール-ホルムアルデヒドレジン* — 15 g
水 — 8 g
・フェノール-ホルムアルデヒドポリマーは
“Experimental Plastics”
(CA Redfern 及び J
Bedford 著、第 2 版、1980

浄化した雰囲気中で、制御した熱分解を施した。

加工管に通すのに先立って流入気体を分子篩及び五酸化燐上に通し痕跡の水を気体から除いた。典型的には $100 \text{ cm}^3 \text{ in}^{-1}$ の気体流速を温度プログラム中一貫して保持した。加熱速度は炭化中ポリマーの応力亀裂を最小にするように制限した。

詳細は以下の各実施例に示す。

次のような二つの温度プロフィールを炭化段階で使用した。

プロフィール 1

25℃ ~ 160℃	毎分 2℃
160℃ ~ 700℃	毎分 1℃
700℃ ~ 1000℃	毎分 2℃
1000℃	60 分間保持
1000℃ ~ 25℃	毎分 1℃

プロフィール 2

25℃ ~ 160℃	毎分 2℃
------------	-------

年、Iliffe & Sons Ltd.,
7 ページ) の記載により調製。

分散相	性質流動パラフィン	50 ml
乳濁液、分散相体積		82%
重合触媒	トルエン-4-スルホン酸 (70% w/v)	6 g
混 合	5 分、500 rpm	
界面活性剤	Mirinol ⁺ C2H-SF	
	conc	25 g
	* Mirinol は Venture Chemical Products Ltd., Tilehurst, Reading, 英国の 両性界面活性剤。	
硬 化	12 時間、60℃	
炭化温度プロフィール	1	

特開平2-164709 (5)

実施例 2

連 続 相	フェノール - ホルムアルデ ヒドレジン* — 15g 水 — 8g * 実施例 1 と同じ
分 散 相	軽質パラフィン 170ml
乳濁液、分散相体積	92%
重 合 触 媒	トルエン - 4-スルホン酸 (70% w/v) 6g
混 合	5分、500 rpm
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc 25g
硬 化	12時間、60℃
炭化温度プロ フィール	1

実施例 4

連 続 相	フェノール - ホルムアルデ ヒドレジン* — 15g 40% w/v ホルムアル デヒド水溶液 — 8g * 実施例 1 と同じ
分 散 相	軽質パラフィン 170ml
乳濁液、分散相体積	93%
重 合 触 媒	トルエン - 4-スルホン酸 (70% w/v) 6g
混 合	5分、500 rpm
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc 25g
硬 化	12時間、60℃
炭化温度プロ フィール	1

実施例 3

連 続 相	フェノール - ホルムアルデ ヒドレジン* — 15g ポリビニルアルコール (分子量72000) — 1.2g 40% w/v ホルムアル デヒド水溶液 — 3ml * 実施例 1 と同じ
分 散 相	軽質パラフィン 110ml
乳濁液、分散相体積	94%
重 合 触 媒	トルエン - 4-スルホン酸 (70% w/v) 6g
混 合	5分、500 rpm
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc 25g
硬 化	12時間、60℃
炭化温度プロ フィール	1

実施例 5

連 続 相	レゾルシノール 16.6g 40% w/v ホルムアル デヒド水溶液 — 24.4g
分 散 相	シクロヘキサン 360ml
乳濁液、分散相体積	90%
重 合 触 媒	濃 HCl 1.7ml 水 20ml
混 合	1分、800 rpm
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc — 4.54g
硬 化	10分、25℃
炭化温度プロ フィール	2

特開平2-164709(6)

実施例 6

連 続 相	レゾルシノール	16.6g
	40% w/v ホルムアル デヒド水溶液	— 24.4g
分 散 相	n - ヘプタン	360ml
乳濁液、分散相体積		90%
重合触媒	濃 HCl	1.9ml
	水	20ml
混 合	2 分、500 rpm	
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc	— 4.54g
硬 化	5 分、25℃	
炭化温度プロ フィール	1	

実施例 7

連 続 相	レゾルシノール	16.6g
-------	---------	-------

実施例 8

連 続 相	レゾルシノール	24.9g
	40% w/v ホルマリン 水溶液	— 36.6g
分 散 相	n - ヘプタン	204ml
乳濁液、分散相体積		80%
重合触媒	濃 HCl	3.8ml
	水	20ml
混 合	2 分、500 rpm	
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc	— 6.82g
硬 化	5 分、25℃	
炭化温度プロ フィール	1	

実施例 9

連 続 相	レゾルシノール	24.9g
-------	---------	-------

40% w/v ホルムアル
デヒド水溶液 — 24.4g

分 散 相	n - ヘプタン	360ml
乳濁液、分散相体積		90%
重合触媒	濃 HCl	1.9ml
	水	20ml
混 合	2 分、500 rpm 10分、800 rpm	
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc	— 4.54g
硬 化	5 分、25℃	
炭化温度プロ フィール	1	

炭化性ポリマー及び炭素製品の化学分析:

炭化性ポリマー	C 60.15%	H 4.96 %
炭化製品	C 96.80%	H 0.62 %

40% w/v ホルムアル
デヒド水溶液 — 36.6g

分 散 相	n - ヘプタン	204ml
乳濁液、分散相体積		80%
重合触媒	濃 HCl	3.8ml
	水	20ml
混 合	2 分、500 rpm 10分、800 rpm	
界面活性剤	Hirinol C2H-SF conc	— 6.82g
硬 化	5 分、25℃	
炭化温度プロ フィール	1	

実施例 6～9 のそれぞれ及び比較例 A の中間の
炭化性ポリマー並びに最終の多孔性炭素製品に関
して、構造及び強度についての各種の計測と測定

特開平2-164709(7)

を行なった。結果を表1に提示する。本発明の実施例及び比較例Aの製品は細孔で相互に連結した気泡により形成された多孔性を有する炭化一体マトリックス (monolithic matrix) より成る。

比較例AはEP 223574号の方法によりビニルポリマーから形成される多孔性炭素物体であって、乳濁液の連続相としてメタクリロニトリル7cc、ジビニルベンゼン (エチルビニルベンゼン中55%溶液) 4cc、界面活性剤Span 80(ICI) 2g、及び分散相として開始剤 (過硫酸カリウム 2.5g/l (0.013 M) 及び CaCl_2 0.1M) の水溶液 100 ccを使用している。

結果は本発明の方法を用いて得られた強度が著しく高いことを示す。注目すべきことに、比較例の炭化物体はより小さい気泡サイズを有し従って同じ空隙率の実施例8及び9の物体よりも強いことが期待されるが、事実はその方が弱いのである。

本明細書に添附する4枚の図は慣用の方法で得られたSEM (走査型電子顕微鏡写真) である。倍率は尺度線に示す。図1は実施例8の炭化性ポリマーを示し、図2は実施例8で製造した炭素物体を示す。同様に、図3及び4はそれぞれ実施例9の炭化性ポリマー及び炭素物体である。

表 1

実施例	6	7	8	9	比較例 A
炭化性ポリマー					
密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.079	0.084	0.14	0.14	0.068
空隙率 (%) *	94	93	89	89	90
圧縮弾性率 ($\text{Nm}^2 \times 10^{-6}$)	6.8	5.1	10	17	4.8
圧縮強さ ($\text{Nm}^2 \times 10^{-6}$)	0.74	0.8	1.7	2.0	0.6
平均気泡サイズ (μm) **	50	10	25	5	2
平均細孔サイズ (μm) ***	5	1.3	5	0.8	—
炭素物体					
密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.092	0.086	0.14	0.14	0.10
空隙率 (%) *	94	94	90	90	90
圧縮弾性率 ($\text{Nm}^2 \times 10^{-6}$)	10	15	20	30	18
圧縮強さ ($\text{Nm}^2 \times 10^{-6}$)	1.5	2.0	3.5	5.2	2.3
平均気泡サイズ (μm) **	40	10	15	5	2
平均細孔サイズ (μm) ***	5	1.0	4	0.6	—
細孔サイズ範囲 (μm) ***	2-12	0.5-2	2-6	0.3-1.1	—

特開平2-164709(8)

微鏡写真であり、図3及び図4はそれぞれ実施例9の炭化性ポリマー及び炭素物体の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

代理人 ミニリバー・ナムロー
 代理人 井理士 川口 義雄
 代理人 井理士 中村 至
 代理人 井理士 船山 武

Fig.1



Fig.2

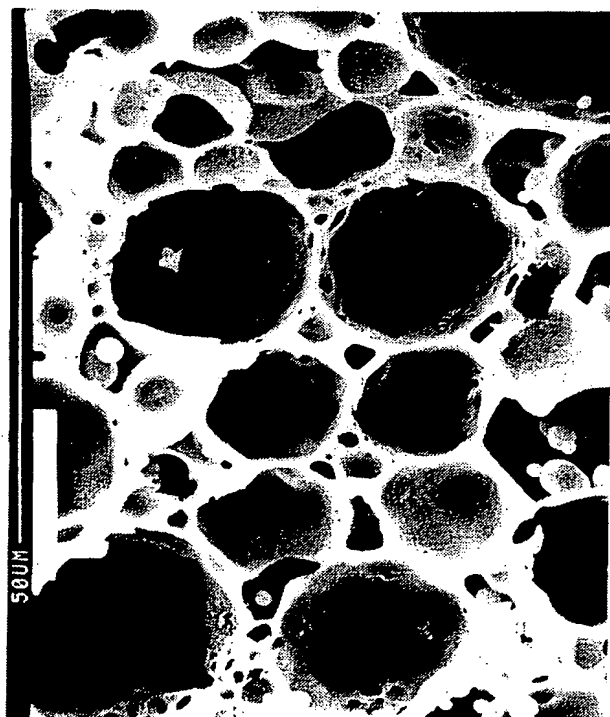
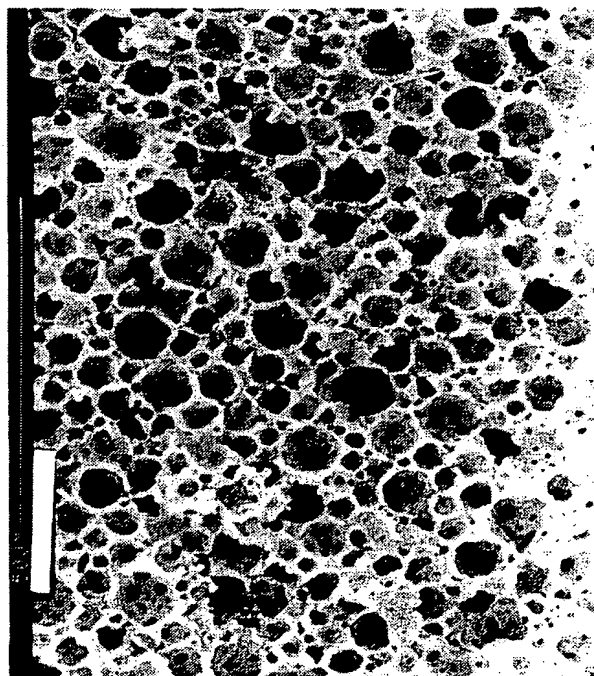


Fig.3



特開平2-164709(9)

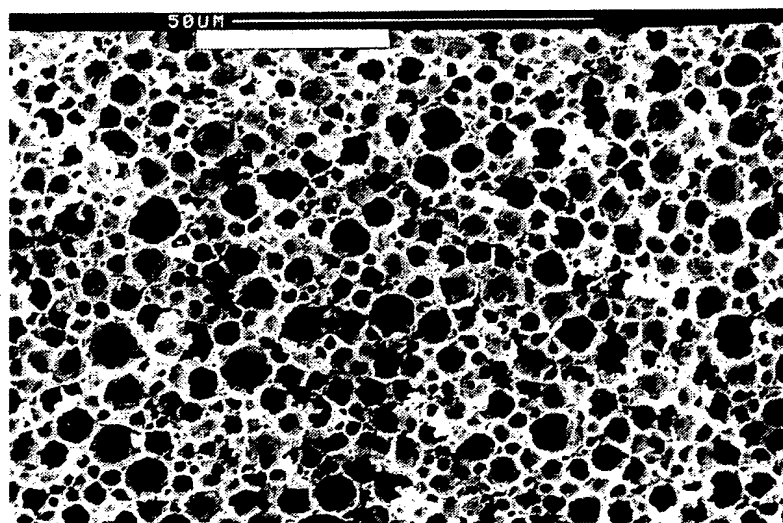


Fig.4.